

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-015865

(43)Date of publication of application : 19.01.1996

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/039

G03F 7/004

H01L 21/027

---

(21)Application number : 07-128606

(71)Applicant : INTERNATL BUSINESS MACH  
CORP <IBM>

(22)Date of filing : 26.05.1995

(72)Inventor : ALLEN ROBERT D  
DIPIETRO RICHARD A  
WALLRAFF GREGORY M

---

(30)Priority

Priority number : 94 266044

Priority date : 27.06.1994

Priority country : US

---

(54) PHOTORESIST COMPOSITION FOR FAR ULTRAVIOLET EXPOSURE AND ITS USE  
METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a radiation sensitive resist compsn. for far UV ray having improved sensitivity and resolution.

CONSTITUTION: This radiation sensitive resist compsn. contains (a) 1 to 10wt.% radiation sensitive acid forming agent, (b) 10 to 40wt.% substd. androstane and (c) 50 to 90wt.% copolymer binder. This resist compsn. is exposed by UV ray of a wavelength of 193nm in particular and a resist film having 1 micron thickness is exposed to the extent that an image is sufficiently formable event at a radiation dose below about 15mJ/cm<sup>2</sup>.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

29.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3243778

[Date of registration]

26.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-15865

(43) 公開日 平成8年(1996)1月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1			
7/004	5 0 3			
H 0 1 L 21/027				
			H 0 1 L 21/ 30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平7-128606

(22) 出願日 平成7年(1995)5月26日

(31) 優先権主張番号 2 6 6 0 4 4

(32) 優先日 1994年6月27日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390009531

インターナショナル・ビジネス・マシー  
ズ・コーポレーション

INTERNATIONAL BUSIN  
ESS MACHINES CORPO  
RATION

アメリカ合衆国10504、ニューヨーク州  
アーモンク (番地なし)

(72) 発明者 ロバート・デーヴィッド・アレン

アメリカ合衆国95120 カリフォルニア州  
サンノゼ カレ・デル・コネホ 6186

(74) 代理人 弁理士 合田 潔 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用フォトリソ組成物およびその使用方法

(57) 【要約】

【目的】 改善された感受性および解像度を有する遠紫外線用放射線感受性レジスト組成物を提供すること。

【構成】 本発明のレジスト組成物は、(a) 1~10重量%の放射線感受性の酸生成剤と(b) 10~40重量%の置換アンドロスタンと(c) 50~90重量%の共重合体結合剤とを含む放射線感受性レジスト組成物である。このレジスト組成物は、特に193nmの波長の紫外線で露光され、厚さ1ミクロンのレジスト・フィルムは、約15mJ/cm<sup>2</sup>未満の放射線量でも十分に像形成できる程度に露光される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】放射線感受性酸生成剤と、1～3個の保護された水酸置換基を有するアンドロスタン-17-アルキルカルボキシレートと、並びに、(a)アクリル酸またはメタクリル酸から選択された単量体、および、

(b)メタクリレートまたはアクリレートから選択された単量体との反応生成物を含む共重合体とを含むレジスト組成物。

【請求項2】保護水酸置換基が、低級アルキルカルボニルオキシ基または低級フルオロアルキルカルボニルオキシ基であることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項3】メタクリレートまたはアクリレートが、メチルエステル、エチルエステル、およびトープチルエステルからなる群から選択されるエステルであることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

【請求項4】前記共重合体がさらに、(a)アクリル酸またはメタクリル酸から選択された単量体と、(b)メタクリル酸メチルもしくはメタクリル酸エチル、またはアクリル酸メチルもしくはアクリル酸エチルから選択された単量体と、(c)メタクリル酸トープチルまたはアクリル酸トープチルから選択された単量体との反応生成物を含むことを特徴とする請求項2に記載の組成物。

【請求項5】共重合体がさらに、脂環式メタクリレートまたは脂環式アクリレートから選択された単量体の反応生成物を含むことを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項6】アンドロスタンが、低級アルキルカルボニルリトコール酸トールキルまたは低級フルオロアルキルカルボニルリトコール酸トールキルであることを特徴とする請求項4に記載の組成物。

【請求項7】放射線感受性酸生成剤が、トリフレートであることを特徴とする請求項6に記載の組成物。

【請求項8】基板上にレジスト像を生成するための方法であって、(a)放射線感受性酸生成剤と、1～3個の保護水酸置換基を有するアンドロスタン-17-アルキルカルボキシレートと、(i)アクリル酸またはメタクリル酸から選択された単量体と(ii)メタクリレートまたはアクリレートから選択された単量体との反応生成物を含む共重合体とを含むフィルムで基板をコーティングする段階と、(b)フィルムを像に従って放射線に露光させる段階と、(c)像を現像して基板を露出させる段階とを含む方法。

【請求項9】保護水酸置換基が、低級アルキルカルボニルオキシ基または低級フルオロアルキルカルボニルオキシ基であることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項10】メタクリレートまたはアクリレートが、メチルエステル、エチルエステル、およびトープチルエステルからなる群から選択されるエステルであることを特徴とする請求項8に記載の方法。

【請求項11】前記共重合体が、(a)アクリル酸また

はメタクリル酸から選択された単量体と、(b)メタクリル酸メチルもしくはメタクリル酸エチル、またはアクリル酸メチルまたはアクリル酸エチルから選択された単量体と、(c)メタクリル酸トープチルまたはアクリル酸トープチルから選択された単量体との反応生成物を含むことを特徴とする請求項9に記載の方法。

【請求項12】共重合体がさらに、脂環式メタクリレートまたは脂環式アクリレートから選択された単量体の反応生成物を含むことを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項13】放射線が190ないし250nmの波長の紫外線であることを特徴とする請求項11に記載の方法。

【請求項14】アンドロスタンが、低級アルキルカルボニルリトコール酸トールキルまたは低級フルオロアルキルカルボニルリトコール酸トールキルであることを特徴とする請求項13に記載の方法。

【請求項15】放射線感受性酸生成剤が、トリフレートであることを特徴とする請求項13に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、集積回路製造に使用するための、改良されたリソグラフィ用フォトリソレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】当業界においてリソグラフィ技術を利用して製造される超小型電子回路デバイスの回路密度を高めることが望まれている。チップ当たりの組成数を増加させる一つの方法は、チップ上の最小形状サイズを減少させることであり、これにはより高いリソグラフィ解像度が必要とされる。現在使用されている中紫外スペクトル領域(例えば、350～450nm)より短波長の放射線(例えば、遠紫外線、190～315nm)を使用すると、より高い解像度が得られる可能性がある。しかしながら遠紫外線の場合は、同じエネルギー量で移動する光子の数がより少ないため、同じ望ましい光化学応答を得るのにより高い露光量を要する。さらに現在のリソグラフィ装置は、遠紫外スペクトル領域では出力が非常に減衰する。

【0003】市販のリソグラフィ用ポジティブ型放射線感受性レジスト組成物は、一般に、アルカリ可溶性のフェノール・ホルムアルデヒド・ノボラック樹脂、および放射線露光によって分解しインデンカルボン酸を生成するo-ナフトキノンジアジドを含む。残念ながら、ノボラック樹脂とジアジドは遠紫外線、特により短波長の遠紫外線(例えば193nm)を強く吸収するため、遠紫外線用レジストとしてこの組成物は不適當である。

【0004】ライヒマニス(Reichmanis)等は、論文"A Novel Approach to O-nitrobenzyl Photochemistry for Resists", Journal of Vacuum Science Technology, V

01.19, No.4, 1981年で、(i)メタクリル酸メチルとメタクリル酸の共重合体と(ii)コール酸o-ニトロベンジルを含むカルボキシル酸o-ニトロベンジル族の一物質とを含む2成分遠紫外線レジストを開示した。これらのレジストは一般に遠紫外線透過性であるが、商業用現況では不適当な高露光量を要する。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明の目的は、改善された感受性および解像度を有する遠紫外線放射線感受性レジスト組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)放射線感受性酸生成剤と、(b)置換アンドロスタンと、(c)(i)アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物と(ii)メタクリレート、アクリレートまたはそれらの混合物との反応生成物を含む共重合体を含む、化学的に増幅された放射線感受性レジスト組成物に関するもので、共重合体は、酸に不安定な付属基を有することが好ましい。本発明の放射線感受性レジスト組成物は、改善された遠紫外線感受性を提供する。さらに本発明は、集積回路製造のためのこのレジスト組成物の使用にも関する。

【0007】

【実施例】本発明は、(a)放射線感受性酸生成剤と、(b)置換アンドロスタンと、(c)(i)アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物と(ii)メタクリル酸アルキル、アクリル酸アルキルまたはそれらの混合物との反応生成物を含む共重合体とを含むポジティブ型放射線感受性レジスト組成物に関する。

【0008】このレジスト組成物中の共重合体は、複数の単量体の反応生成物である。第一の単量体は、アクリル酸、メタクリル酸またはそれらの混合物から選択される。好ましい単量体は、メタクリル酸である。この酸単量体は、共重合体の溶解促進特性に寄与する。第二の単量体は、アクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルまたはそれらの混合物から選択される。これらの単量体の様々なアルキルエステルが共重合体の合成に使用できる。適切なアルキルエステルは、メチル、エチル、t-ブチル、および脂環式エステルである。

【0009】好ましい共重合体は、1種の酸単量体と3種のアルキルエステル単量体を含む。この共重合体は、メチルまたはエチルエステル単量体などの低級アルキルエステル単量体を含むことが好ましい。またこの共重合体は酸に不安定なエステル基を有する単量体を含むことが好ましい。この単量体は、共重合体骨格に付属する酸感受性エステル基を提供する。好ましい酸不安定付属基は、酸の存在下で開裂反応を受ける有機エステル基である。好ましいエステル基は、カルボン酸のt-ブチルエステルなどのt-アルキルエステルである。ただし、本発明においては広範囲の酸不安定基が有効であることを

理解されたい。例えば、他の酸感受性基は、エイチ・イトウ(H.Ito)等の米国特許第4491628号、"Positive- and Negative- working Resist Compositions with Acid Generating Photoinitiator and Polymer with Acid Labile Groups Pendant From Polymer Backbone"に記載されており、その開示を参照により本明細書に合体する。本発明を実施する際に有用な好ましい単量体には、アクリル酸またはメタクリル酸のt-ブチルエステルが含まれる。酸不安定エステル基を有する単量体は、放射線感受性酸生成剤とあいまって、組成物の放射線感受性に寄与する。共重合体はまた、エッチング耐性を向上させる脂環式エステル単量体、飽和エステル置換基(例えば、アダマンタンメチル、イソボルニル、およびノルボルニル)を有する同単量体を含むことが好ましい。

【0010】本発明の共重合体は、一般に、アクリル酸、メタクリル酸、またはそれらの混合物を約1~30重量%(好ましくは約10~20重量%)含み、メタクリレート、アクリレート、またはそれらの混合物を約35~65重量%(好ましくは約50~60重量%)含み、酸不安定基を有する単量体を約15~50重量%(好適には約20~40重量%)含む。共重合体における特定の単量体およびその重量パーセントの選択は、その共重合体に望まれる特性によって変わる。例えば、共重合体におけるメタクリル酸成分の量を変えることによって、組成物中の共重合体量を変えずに、その共重合体の溶解促進/抑制特性を最適にすることができる。共重合体の放射線感受性は、メタクリル酸成分および酸不安定基を有する単量体成分の量を変えることによって、変えることができる。最後に、ガラス転移温度は、共重合体中のアクリレート成分およびメタクリル酸成分の量を変えることによって、ある程度まで変えることができる。共重合体は一般に、レジスト組成物の約50~90重量%を占める。

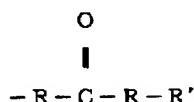
【0011】共重合体は、当業者に周知の標準フリーラジカル溶液重合化技術によって合成することができる。適切な共重合体は、アレナ(Allen)等の米国特許第5045431号および第5071730号に開示されており、その開示を参照により本明細書に合体する。

【0012】レジスト組成物の第二のかつ最重要な成分は、モノー、ジマー、またはトリマー保護水酸化アンドロスタン-17-アルキルカルボキシレートである。保護水酸基とは、水素が、メチルカルボニルなどの低級(C<sub>1-4</sub>)アルキルカルボニルやトリハロ(フルオロ)メチルカルボニルなどの低級(C<sub>1-4</sub>)ハロアルキルカルボニルなどの光不活性置換基で置換された水酸置換基である。適切な光不活性保護水酸置換基は、アセチル基およびトリフルオロアセチル基である。アンドロスタンは、1~3個の保護水酸置換基を、好ましくは3、7、12位に、さらに好ましくは3位に有する。本明細書では、

5

「アルキルカルボキシレート」という語は、次の化学式を有する  $\alpha$ -アルコキシカルボニルアルキルを指す。

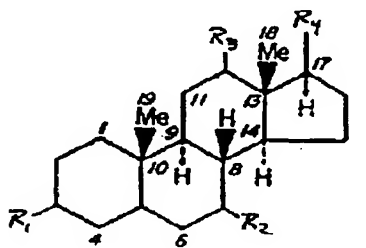
【化1】



上式でRは低級 ( $\text{C}_{1-10}$ ) の直鎖または分岐鎖アルキル、R'は低級 ( $\text{C}_{1-9}$ ) の  $\alpha$ -アルキルである。アルキルカルボン酸エステル置換基は、17位である。光で生成した遊離酸が、アルキルカルボン酸エステルの分裂を引き起こして遊離酸を生成し、アンドロスタン分子を溶解抑制剤から溶解促進剤に変える。

【0013】本発明の方法で使用するための適切な置換アンドロスタンは、次の化学式で示される。

【化2】



上式でR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、およびR<sub>3</sub>は、水素、低級アルキル ( $\text{C}_{1-4}$ ) カルボニルオキシ、または低級ハロアルキル ( $\text{C}_{1-4}$ ) カルボニルオキシ基であり、R<sub>4</sub>は  $\alpha$ -アルコキシカルボニルアルキル、好ましくは低級 ( $\text{C}_{1-9}$ )  $\alpha$ -アルコキシカルボニル低級 ( $\text{C}_{1-10}$ ) アルキル基である。

【0014】R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は水素であることが好ましく、R<sub>1</sub>は低級ハロアルキルカルボニルオキシであることが好ましいが、低級フルオロアルキルカルボニルオキシがさらに好ましく、特に低級パーフルオロアルキルカルボニルオキシが好ましい。

【0015】好ましい化合物は、アセチル置換基やフルオロアセチル置換基などの保護置換基で保護された水酸基を有するリトコレートである。特に好ましい化合物は、3-アセチルリトコール酸  $\alpha$ -ブチルや3-トリフルオロアセチルリトコール酸  $\alpha$ -ブチルなどの (3-アルキルまたはハロアルキルカルボニル) リトコール酸  $\alpha$ -アルキルである。

【0016】レジスト組成物の第三の成分は、光感受性酸生成剤である。放射線に当たると、この放射線感受性酸生成剤は強酸を生成する。適切な酸生成剤には、トリフレート (例えば、トリフェニルスルホニウムトリフレートやビス- ( $\alpha$ -ブチルフェニル) ヨードニウムトリフレート) と、ピロガロール (例えば、ピロガロールのトリメシレート) と、ヘキサフルオロアンチモン酸やヘキサフルオロ砒酸やトリフルオロメタンスルホン酸その

6

他のトリアリルスルホニウム塩やジアリルヨードニウム塩などのオニウム塩やトリフルオロメタンスルホン酸のハイドロキシミドエステル、 $\alpha$ - $\alpha'$ -ビス-スルホニルジアゾメタン、ニトロ置換ベンジルアルコールやナフトキノ-4-ジアジドのスルホン酸エステル、およびアルキルジスルホンが含まれる。他の適切な光酸生成剤は、上記アレンの特許およびライヒマニス等の総説論文 (Chemistry of Materials, Vol. 3, 395ページ, 1991年) に開示されており、それら開示を参照により本明細書に合体する。

【0017】3成分のレジスト組成物は、酸生成剤を約1~10重量%、置換アンドロスタンを約10~40重量%、共重合体を約50~90重量%含むことが好ましく、約1~5重量%の酸生成剤、約15~30重量%の置換アンドロスタン、および残量の共重合体を含むことがより好ましい。

【0018】本発明はまた、(a) 本発明のレジスト組成物を含むフィルムで基板をコーティングする段階と、(b) フィルムを像に従って放射線に露光する段階と、(c) 像を現像する段階とを含む、基板上にレジスト像を生成するための方法にも関する。

【0019】第一段階は、適当な溶媒に溶解したレジスト組成物を含むフィルムで基板をコーティングするものである。適当な基板はシリコンから成る。基板上にフィルムを付着する前に、基板の表面を標準的な方法で清浄化するのが適切である。組成物に適した溶媒としては、シクロヘキサノンやプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) が含まれる。驚くことに、フッ素化された保護水酸置換基を有する本発明の組成物は、当業界で標準の溶媒であるPGMEAにおける溶解性を向上させた。フィルムは、スピン・コーティングやスプレー・コーティング、あるいはドクター・ブレードイングなどの公知の技術を用いて基板上にコーティングすることができる。フィルムを放射線に露光する前に、フィルムを約1分間という短時間約90~150℃の高温に加熱することが好ましい。乾燥フィルムの厚さは約0.5~5.0ミクロンであり、約0.6~1.2ミクロンが好ましい。この方法の第二段階では、フィルムを像に従って放射線に露光する。放射線としては、電子ビームまたは電磁放射線が適切であるが、紫外線またはX線などの電磁放射線が好ましく、約190~250nm (248/254nm)、特に193nmの波長の紫外線照射が好ましい。適切な照射源には、水銀ランプ、水銀/キセノン・ランプ、キセノン・ランプ、X線または電子ビームなどがある。好ましい照射源は、フッ化アルゴン (ArF) エクサイマまたはフッ化クリプトン (KrF) エクサイマである。好都合なことに、レジスト・フィルムの放射線感受性の向上によって、レジスト・フィルム (厚さ1ミクロン) は約35mJ/cm<sup>2</sup>未満、好ましくは約25mJ/cm<sup>2</sup>未満、さらに好ましくは

約20mJ/cm<sup>2</sup>未満、特に約15mJ/cm<sup>2</sup>未満の放射線で完全に露光される。放射線は、放射線感受性酸生成剤に吸収され、それが遊離酸を生成してアンドロスタンエステルの開裂および対応する酸の生成を引き起こす。エステルの分裂でアンドロスタンは溶解抑制剤から溶解促進剤に変化し、それによって水性塩基中での露光レジスト組成物の溶解度が增大して、パターンを形成する溶解度差が得られる。フィルムを放射線で露光した後、フィルムを再び約1分間という短時間約90～150℃の高温に加熱することが好ましい。

【0020】第三段階は、適当な溶媒で像を現像するものである。適当な溶媒には水性塩基、好ましくは、水酸化テトラメチルアンモニウムやコリンなど、金属イオンを含まない水性塩基が含まれる。本発明のレジスト組成物は高い放射線感受性を有し、高いコントラストで直立壁のポジティブ像を提供する。独特なことに、本発明の組成物の溶解特性は、共重合体の組成またはアンドロスタンの構造あるいはその両方を変えるだけで、変えることができる。共重合体および置換アンドロスタンは共に、遠紫外線中では非常に低い光学密度を有するため、

レジスト組成物は独特なことに、遠紫外線、特に193nmにおける使用に適している。アンドロスタン成分はまた、後続の工程段階でエッチング耐性を大幅に向上させる。

【0021】本発明の組成物は、集積回路チップ、マルチチップ・モジュール、回路板などの集積回路アセンブリを製造するのに使用できる。この集積回路アセンブリは、(a)本発明のレジスト組成物を含むフィルムで基板をコーティングする段階と、(b)フィルムを像に従って放射線に露光する段階と、(c)像を現像して基板を露出させる段階と、(d)公知の技術によって基板上の現像フィルム中に回路を形成する段階とによって基板上に形成された回路を含む。

【0022】基板を露光した後、蒸着、スパッタリング、めっき、化学気相蒸着、レーザ誘導付着など公知の乾式エッチング技術によって導電性金属などの導電性物\*

(溶解速度: R-露光時; R<sub>0</sub>-非露光時)

組成物	R (オンゲストロム/分)	R <sub>0</sub> (オンゲストロム/分)	R/R <sub>0</sub>
1	-	-	6.3
2	23	2.6	8.8
3	25	0.53	47.2
4	35	0.25	140

#### 【0026】例2

メタクリル酸メチル、メタクリル酸 $\alpha$ -ブチル、およびメタクリル酸を含む水性塩基可溶性メタクリレート重合体74%と、3-アセチルリトコール酸 $\alpha$ -ブチル25%と、ビス( $\alpha$ -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート1%とを含むレジスト処方を、シクロヘキサノンから、清浄化したシリコン・ウェファ上にスピン・コーティングした。フィルムを130℃で2分間ベークして

\*質で基板をコーティングすることにより、露出部分に回路パターンを形成することができる。フィルム表面を粉碎して、過剰な導電性物質を除去することができる。誘電物質もまた、回路作成の工程中に同様の手段によって付着できる。pまたはn型にドーピングされた回路トランジスタを製造するため、工程中にホウ素、リン、ヒ素などの無機イオンを基板に注入することができる。他の回路形成手段は、当業者に周知である。

【0023】以下に示す例は、本発明の組成物の調製および使用の方法を詳細に説明したものである。この詳細な調製は、上述のより一般的に記載した方法の範囲内に含まれ、それを例示するためのものである。これらの例は、例示の目的で示したものにすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。

#### 【0024】例1-レジスト調製の実施

各々1.0重量%の光酸生成剤ビス( $\alpha$ -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレートと、以下の添加成分を有する、3種のレジスト組成物を調製した。

組成物1: 共重合体99重量%(メタクリル酸メチル50%、メタクリル酸 $\alpha$ -ブチル28%、メタクリル酸22%)

組成物2: コール酸 $\alpha$ -ブチル25重量%、および共重合体74重量%

組成物3: 3-アセチルリトコール酸 $\alpha$ -ブチル25重量%、および共重合体74重量%

組成物4: 3-トリフルオロアセチルリトコール酸 $\alpha$ -ブチル25重量%、および共重合体74重量%

【0025】各組成物をシクロヘキサノンに溶解し、シリコン基板上に1ミクロンのフィルムとしてスピン・コーティングした。次にフィルムを110℃で60秒間ベークした。その後各フィルムの一部分を254nmの放射線に約25mJ/cm<sup>2</sup>の線量で露光した。そのフィルムを再び110℃で60秒間ベークした。次にフィルムを0.1Nの水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液で現像した。溶解速度を測定し次の結果を得た。

【表1】

乾燥後、レジストを実験用フッ化アルゴン(ArF)エキサイマ・ステッパを使用して193nmの光に10mJ/cm<sup>2</sup>で露光させた。露光後フィルムをベークし(104℃/1分間)、水性塩基(0.01N TMAH)中で20秒間現像した。ほぼ直立の側壁を有する0.20ミクロンのフィーチャが作成された。

#### 【0027】例3

メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチル、メタ

クリル酸 $\alpha$ -ブチル、およびメタクリル酸を含む水性塩基可溶性メタクリレート重合体7.9%と、トリフルオロアセチルリトコール酸 $\alpha$ -ブチル2.0%と、ビス( $\alpha$ -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート1%とを含むレジスト処方を、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートから、清浄化したシリコン・ウェファ上にスピン・コーティングした。125℃で2分間ベークして溶媒を除去後、レジストを線量0~10mJ/cm<sup>2</sup>の範囲の光(250nm)に露光させた。露光後ベーク(125℃/1分間)の後、フィルムを0.21N TMAH(水酸化テトラメチルアンモニウム)中で現像した。露光時と非露光時の溶解速度比(R/R<sub>0</sub>)は、Rが2.4μm/分で、R<sub>0</sub>が0.1μm/分未満であるので、非常に高い(>240)。この系のコントラスト(露光線量に対するフィルムの厚さの勾配)は、10である。

#### 例4

【0028】メタクリル酸イソボルニル、メタクリル酸メチル、およびメタクリル酸を含む水性塩基可溶性メタクリレート重合体7.9%と、トリフルオロアセチルリトコール酸 $\alpha$ -ブチル2.0%と、ビス( $\alpha$ -ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート1%とを含むレジスト処方を、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートから、清浄化したシリコン・ウェファ上にスピン・コーティングした。125℃で2分間ベークして溶媒を除去後、レジストを線量0~10mJ/cm<sup>2</sup>の範囲の光(250nm)に露光させた。露光後のベーク(125℃/1分間)の後、フィルムを0.1N TMAHで現像した。露光時と非露光時の溶解速度比(R/R<sub>0</sub>)は、7.0(R=5.6μm/分、R<sub>0</sub>=0.08μm/分)である。コントラストは6であった。

【0029】以上、本発明を特定の実施例に関連して説明してきたが、これらの説明は限定的なものとして解釈すべきではなく、本発明の趣旨および範囲から逸脱することなしに、種々の実施例、変形、および修正をなし得ることは明白であり、このような等価な実施例は本発明の範囲内に含まれるものであることを理解されたい。

【0030】まとめとして、本発明の構成に関して以下の事項を開示する。

【0031】(1)放射線感受性酸生成剤と、1~3個の保護された水酸置換基を有するアンドロスタン-17-アルキルカルボキシレートと、並びに、(a)アクリル酸またはメタクリル酸から選択された単量体、および、(b)メタクリレートまたはアクリレートから選択された単量体との反応生成物を含む共重合体とを含むレジスト組成物。

(2)保護水酸置換基が、低級アルキルカルボニルオキシ基または低級フルオロアルキルカルボニルオキシ基であることを特徴とする上記(1)に記載の組成物。

(3)メタクリレートまたはアクリレートが、メチルエ

ステル、エチルエステル、および $\alpha$ -ブチルエステルからなる群から選択されるエステルであることを特徴とする上記(1)に記載の組成物。

(4)前記共重合体がさらに、(a)アクリル酸またはメタクリル酸から選択された単量体と、(b)メタクリル酸メチルもしくはメタクリル酸エチル、またはアクリル酸メチルもしくはアクリル酸エチルから選択された単量体と、(c)メタクリル酸 $\alpha$ -ブチルまたはアクリル酸 $\alpha$ -ブチルから選択された単量体との反応生成物を含むことを特徴とする上記(2)に記載の組成物。

(5)共重合体がさらに、脂環式メタクリレートまたは脂環式アクリレートから選択された単量体の反応生成物を含むことを特徴とする上記(4)に記載の組成物。

(6)アンドロスタンが、低級アルキルカルボニルリトコール酸 $\alpha$ -アルキルまたは低級フルオロアルキルカルボニルリトコール酸 $\alpha$ -アルキルであることを特徴とする上記(4)に記載の組成物。

(7)放射線感受性酸生成剤が、トリフレートであることを特徴とする上記(6)に記載の組成物。

(8)基板上にレジスト像を生成するための方法であって、(a)放射線感受性酸生成剤と、1~3個の保護水酸置換基を有するアンドロスタン-17-アルキルカルボキシレートと、(i)アクリル酸またはメタクリル酸から選択された単量体と(ii)メタクリレートまたはアクリレートから選択された単量体との反応生成物を含む共重合体とを含むフィルムで基板をコーティングする段階と、(b)フィルムを像に従って放射線に露光させる段階と、(c)像を現像して基板を露出させる段階とを含む方法。

(9)保護水酸置換基が、低級アルキルカルボニルオキシ基または低級フルオロアルキルカルボニルオキシ基であることを特徴とする上記(8)に記載の方法。

(10)メタクリレートまたはアクリレートが、メチルエステル、エチルエステル、および $\alpha$ -ブチルエステルからなる群から選択されるエステルであることを特徴とする上記(8)に記載の方法。

(11)前記共重合体が、(a)アクリル酸またはメタクリル酸から選択された単量体と、(b)メタクリル酸メチルもしくはメタクリル酸エチル、またはアクリル酸メチルまたはアクリル酸エチルから選択された単量体と、(c)メタクリル酸 $\alpha$ -ブチルまたはアクリル酸 $\alpha$ -ブチルから選択された単量体との反応生成物を含むことを特徴とする上記(9)に記載の方法。

(12)共重合体がさらに、脂環式メタクリレートまたは脂環式アクリレートから選択された単量体の反応生成物を含むことを特徴とする上記(11)に記載の方法。

(13)放射線が190ないし250nmの波長の紫外線であることを特徴とする上記(11)に記載の方法。

(14)アンドロスタンが、低級アルキルカルボニルリトコール酸 $\alpha$ -アルキルまたは低級フルオロアルキルカ



ルボニルリトコール酸 $\alpha$ -アルキルであることを特徴とする上記(13)に記載の方法。

\* (15) 放射線感受性酸生成剤が、トリフレートであることを特徴とする上記(13)に記載の方法。

---

フロントページの続き

(72)発明者 リチャード・アンソニー・ディビエトロ  
アメリカ合衆国95120 カリフォルニア州  
サンノゼ マウント・ホリー・ドライブ  
6682

(72)発明者 グレゴリー・マイケル・ワルロフ  
アメリカ合衆国95037 カリフォルニア州  
モーガン・ヒル デル・モンテ・アベニュー  
16925

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**